

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-109989**

(43)Date of publication of application : **11.04.2003**

(51)Int.Cl.

H01L 21/60
C08J 5/18
H05K 1/03
// C08L 79:08

(21)Application number : **2001-299920**

(71)Applicant : **DU PONT TORAY CO LTD**

(22)Date of filing : **28.09.2001**

(72)Inventor : **SAWAZAKI KOICHI
YOKOYAMA HIROICHI
INUKAI KOJI**

(54) POLYIMIDE FILM FOR FLEXIBLE PRINTED BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyimide film for flexible printed board that is superior in dimensional stability during the heating and wetting steps as well as in flexibility and handling property.

SOLUTION: This polyimide film for flexible printed board is 5 to 20 μm in film thickness, and its Yong's modulus is 4 to 7 GPa and its coefficient of thermal expansion is 14 to 22 ppm/ $^{\circ}\text{C}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP2003109989

Publication Title:

POLYIMIDE FILM FOR FLEXIBLE PRINTED BOARD

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyimide film for flexible printed board that is superior in dimensional stability during the heating and wetting steps as well as in flexibility and handling property.

SOLUTION: This polyimide film for flexible printed board is 5 to 20 μm in film thickness, and its Yong's modulus is 4 to 7 GPa and its coefficient of thermal expansion is 14 to 22 ppm/ deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Stroke of Color, Inc.

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-109989
(P2003-109989A)

(43) 公開日 平成15年 4 月11日 (2003.4.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 L 21/60	3 1 1	H 0 1 L 21/60	3 1 1 W 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18	C F G 5 F 0 4 4
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 N
// C 0 8 L 79:08		C 0 8 L 79:08	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-299920(P2001-299920)

(22) 出願日 平成13年 9 月28日 (2001.9.28)

(71) 出願人 000219266

東レ・デュポン株式会社
東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号

(72) 発明者 沢崎 孔一

愛知県東海市新宝町31番地6 東レ・デュ
ポン株式会社東海事業場内

(72) 発明者 横山 博一

愛知県東海市新宝町31番地6 東レ・デュ
ポン株式会社東海事業場内

(74) 代理人 100117938

弁理士 佐藤 謙二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フレキシブルプリント基板用ポリイミドフィルム

(57) 【要約】

【課題】加熱工程及びウェット工程通過時の寸法安定性に優れ、かつフレキシビリティに富みハンドリング性の良好なフレキシブルプリント基板用ポリイミドフィルムを提供する。

【解決手段】フィルム厚みが5～20 μ m、ヤング率が4～7GPa、熱膨張係数が14～22ppm/°Cであることを特徴とするフレキシブルプリント基板用ポリイミドフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィルム厚みが5～20 μ m、ヤング率が4～7GPa、熱膨張係数が14～22ppm/℃であることを特徴とするフレキシブルプリント基板用ポリイミドフィルム。

【請求項2】 吸水率が2.2%以下、湿度膨張係数が20ppm/%RH以下であることを特徴とする請求項1記載のフレキシブルプリント基板用ポリイミドフィルム。

【請求項3】 ポリイミドフィルムが芳香族ジアミン成分としてパラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタンのうち少なくとも2種以上含むポリイミドから成ることを特徴とする請求項1または2に記載のフレキシブルプリント基板用ポリイミドフィルム。

【請求項4】 ポリイミドフィルムが芳香族テトラカルボン酸類化合物成分としてピロメリット酸類、ビフェニルテトラカルボン酸類、ベンゾフェノンテトラカルボン酸類のうち1種以上含むポリイミドから成ることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のフレキシブルプリント基板用ポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱膨張係数、湿度膨張係数が小さく寸法安定性に優れ、さらにフレキシブルでハンドリング性に優れたフレキシブルプリント基板用ポリイミドフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりフレキシブルプリント基板用ポリイミドフィルムには屈曲性、耐折り曲げ性などのフレキシビリティが要求され、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルと無水ピロメリット酸二無水物から成るポリアミック酸をイミド化して得られるフィルム厚み25 μ mのポリイミドフィルムが主に使用されてきた。このポリイミドフィルムはフレキシビリティには富むものの熱膨張係数、湿度膨張係数が高いため、フレキシブルプリント基板を作成するに至るまでの工程での寸法変化が大きく、近年の電子機器の高機能化に伴う高寸法安定性を要求されるフレキシブルプリント基板用には適さなくなってきた。

【0003】また寸法安定性を高くするため、前述の2つの成分にパラフェニレンジアミンを加えたポリアミック酸をイミド化して得られるポリイミドフィルムが作成されている。しかしこのポリイミドフィルムは加熱時の寸法安定性には優れるものの、吸水率、湿度膨張係数が高く薬液洗浄などのウェット工程通過時の寸法変化が大きくなるという欠点を持つ。さらに4,4'-ジアミノジフェニルエーテルと無水ピロメリット酸二無水物のみから成るポリイミドフィルムに比べるとフレキシビリティ

ィが損なわれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果なされたものであり、加熱工程及びウェット工程通過時の寸法安定性に優れ、かつフレキシビリティに富みハンドリング性の良好なフレキシブルプリント基板用ポリイミドフィルムの提供を目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明のフレキシブルプリント基板用ポリイミドフィルムは、フィルム厚みが5～20 μ m、ヤング率が4～7GPa、熱膨張係数が14～22ppm/℃であることを特徴とする。さらに、本発明のフレキシブルプリント基板用ポリイミドフィルムは、下記(1)～(3)の条件を併せ持つことが好ましい。

(1) 吸水率が2.2%以下、湿度膨張係数が20ppm/%RH以下であること。

(2) ポリイミドフィルムが芳香族ジアミン成分としてパラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタンのうち少なくとも2種以上含むポリイミドから成ること。

(3) ポリイミドフィルムが芳香族テトラカルボン酸類化合物成分としてピロメリット酸類、ビフェニルテトラカルボン酸類、ベンゾフェノンテトラカルボン酸類のうち1種以上含むポリイミドから成ること。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明ポリイミドフィルムについて以下詳細に説明する。

【0007】フレキシブルプリント基板を製造する上で、工程でのハンドリング性を保持し、かつ製造されたフレキシブルプリント基板のフレキシビリティを持たせるには、フィルム厚みを5～20 μ m、ヤング率を4～7GPaの範囲内にすることが好ましい。フィルム厚みがこの範囲より薄くすると工程でのハンドリング性を、また厚くすると基板のフレキシビリティを損なうので好ましくない。またヤング率も4GPa以下にするとハンドリング性、7GPa以上にするとフレキシビリティを損なうので好ましくない。

【0008】また銅との張り合わせによる寸法変化率およびカールを小さくするには、熱膨張係数が14～22ppm/℃であることが好ましい。この範囲から外れると銅の熱膨張係数との差異が大きくなり銅との張り合わせ時にヒズミが生じ寸法変化を大きくしてしまうので好ましくない。

【0009】さらにウェット工程でのヒズミを抑えるには吸水率を2.2%以下に抑えるのが好ましく、また同ウェット工程での寸法変化を低減させるには湿度膨張係数を20ppm/%RH以下に抑えるのが好ましい。

【0010】次に本発明ポリイミドフィルムを得るに際しての前駆体であるポリアミド酸溶液について説明する。

【0011】本発明に用いられるポリアミド酸溶液は、パラフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンのうち少なくとも2種以上含む芳香族ジアミン成分とピロメリット酸類、ビフェニルテトラカルボン酸類、ベンゾフェノンテトラカルボン酸類のうち1種以上含む芳香族テトラカルボン酸類化合物成分とを、溶媒中で重合させることによって得られることが好ましい。

【0012】重合方法は公知のいずれの方法で行ってもよく、例えば

(1)先に芳香族ジアミン成分全量を溶媒中に入れ、その後芳香族テトラカルボン酸類成分を芳香族ジアミン成分全量と当量になるよう加えて重合する方法。

【0013】(2)先に芳香族テトラカルボン酸類成分全量を溶媒中に入れ、その後芳香族ジアミン成分を芳香族テトラカルボン酸類成分と等量になるよう加えて重合する方法。

【0014】(3)芳香族ジアミン化合物のうち1種を溶媒中に入れた後、反応成分に対して芳香族テトラカルボン酸類化合物が95～105モル%となる比率で反応に必要な時間混合した後、先に入れたとは別の芳香族ジアミン化合物を添加し、続いて芳香族テトラカルボン酸類化合物を全芳香族ジアミン成分と全芳香族テトラカルボン酸類成分とがほぼ等量になるよう添加して重合する方法。

【0015】(4)芳香族テトラカルボン酸類化合物を溶媒中に入れた後、反応成分に対して1種の芳香族ジアミン化合物が95～105モル%となる比率で反応に必要な時間混合した後、芳香族テトラカルボン酸類化合物を添加し、続いて先に入れたとは別の芳香族ジアミン化合物を全芳香族ジアミン成分と全芳香族テトラカルボン酸類成分とがほぼ等量になるよう添加して重合する方法。

【0016】(5)溶媒中で1種の芳香族ジアミン成分と芳香族テトラカルボン酸類をどちらかが過剰になるよう反応させてポリアミド酸溶液(A)を調整し、別の溶媒中で先とは別の芳香族ジアミン成分と芳香族テトラカルボン酸類をどちらかが過剰になるよう反応させポリアミド酸溶液(B)を調整する。こうして得られた各ポリアミド酸溶液(A)と(B)を混合し、重合を完結する方法。この時ポリアミド酸溶液(A)を調整するに際し芳香族ジアミン成分が過剰の場合、ポリアミド酸溶液(B)では芳香族テトラカルボン酸成分を過剰に、またポリアミド酸溶液(A)で芳香族テトラカルボン酸成分が過剰の場合、ポリアミド酸溶液(B)では芳香族ジアミン成分を過剰にし、ポリアミド酸溶液(A)と(B)を混ぜ合わせこれら反応に使用される全芳香族ジアミン

成分と全芳香族テトラカルボン酸類成分とがほぼ等量になるよう調整する。

【0017】なお、重合方法はこれらに限定されることなく、その他公知の方法を用いてもよい。

【0018】次に、得られたポリアミド酸溶液からポリイミドフィルムを得る方法を説明する。

【0019】まず、ポリアミド酸溶液を環化触媒および脱水剤を用いて化学環化するか加熱処理による熱的環化によりポリイミドのゲルフィルムを得る。

【0020】次に、このゲルフィルムの端部を固定し、縦方向に1.05～1.5、横方向に1.05～2.0の倍率で延伸するのが好ましい。このような2軸延伸を行うと、得られるポリイミドフィルムの機械特性向上、さらには等方性が改良されるので好ましい。

【0021】本発明で使用する芳香族テトラカルボン酸類化合物の内、ピロメリット酸類の例としては、ピロメリット酸またはその二無水物を、また、ビフェニルテトラカルボン酸類の例としては3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸またはその二無水物を、ベンゾフェノンテトラカルボン酸類の例としては3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸またはその二無水物を挙げることができる。

【0022】上記の重合で使用する溶媒としては、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンおよびジメチルスルホンなどが挙げられ、これらを単独あるいは混合して使用するのが好ましい。

【0023】上記の重合で得られるポリアミド酸は、前記溶媒中に10～30重量%の割合となるように調整する。

【0024】得られたポリアミド酸を環化させてポリイミドフィルムにする際には、脱水剤と触媒を用いて脱水する化学閉環法、熱的に脱水する熱閉環法のいずれで行ってもよいが、化学閉環法で行った方が、得られるフィルムにケミカルエッチング性が付与できるため好ましい。

【0025】化学閉環法で使用する脱水剤としては、無水酢酸などの脂肪酸無水物、フタル酸無水物などの芳香族酸無水物などが挙げられ、これらを単独あるいは混合して使用するのが好ましい。また触媒としては、ビリジン、ピコリン、キノリンなどの複素環式第3級アミン類、トリエチルアミンなどの脂肪酸第3級アミン類、N, N-ジメチルアニリンなどの芳香族第3級アミン類などが挙げられ、これらを単独あるいは混合して使用するのが好ましい。

【0026】また、化学閉環法を行う場合は、ポリアミド酸溶液中に触媒・脱水剤を混合させイミド化した後にこの溶液をコーティングしてポリイミドフィルムを得る

方法と、ポリアミド酸溶液をコーティングして薄膜化させた後に触媒・脱水剤の混合中に浸漬してイミド化させることによってポリイミドフィルムを得る方法がある。

【0027】なお、得られるポリイミドフィルムの表面を粗化させてフィルムに滑り性を与え工程安定性を良くするために、有機フィラーまたは無機フィラーをポリアミド酸溶液に混合してもよい。

【0028】また、得られたポリイミドフィルムに接着性を持たせるため、フィルム表面にコロナ処理やプラズマ処理のような電気処理あるいはブラスト処理のような物理的処理を行ってもよく、さらには熱的安定化させるために、フィルムをアニール処理により熱リラックスさせてもよい。

【0029】このようにして得られるポリイミドフィルムは、フレキシブルプリント基板用として好適な特性を有する。すなわち、熱膨張係数、湿度膨張係数が小さく寸法安定性に優れ、さらにフレキシビリティに富み、かつハンドリング性に優れたポリイミドフィルムが得られる。

【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0031】なお、実施例中PPDはパラフェニレンジアミン、4, 4'-ODAは4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ODAは3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、PMDAはピロメリット酸二無水物、BPDAは3, 3'-4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、DMAcはN, N-ジメチルアセトアミドをそれぞれ表す。

【0032】【実施例1】500mlのセバブルフラスコにDMAc 239.1gを入れ、ここにPPD 2.311g (21.4mmol)、4, 4'-ODA 24.254g (121.1mmol)、PMDA 21.757g (99.7mmol)、BPDA 12.578g (42.7mmol)を投入し、常温常圧中で1時間反応させポリアミド酸溶液を得た。

【0033】このポリアミド酸溶液から7.5gを採ってマイナス5℃で冷却後、無水酢酸0.8gとβ-ピコリン0.8gを混合することにより、ポリアミド酸のイミド化を行った。

【0034】こうして得られたポリイミドポリマーをガラス板にコーティングして100℃で5分間加熱してゲルフィルムを得た後、このゲルフィルムをガラス板から剥がして、そのゲルフィルムの端部をピン止めし、縦方向1.1倍、横方向1.3倍に延伸した。その後300℃で20分間、続いて400℃で5分間加熱乾燥し、厚さ12.5μmのポリイミドフィルムを得た。

【0035】【実施例2】500mlのセバブルフラスコにDMAc 239.1gを入れ、ここにPPD 3.116g (28.8mmol)、4, 4'-ODA 2

3.076g (115.2mmol)、PMDA 21.994g (100.8mmol)、BPDA 12.715g (43.2mmol)を投入し、常温常圧中で1時間反応させポリアミド酸溶液を得た。

【0036】この後、実施例1と同様の手順にて厚さ12.5μmのポリイミドフィルムを得た。

【0037】【実施例3】500mlのセバブルフラスコにDMAc 239.1gを入れ、ここにPPD 3.937g (36.4mmol)、4, 4'-ODA 21.872g (109.2mmol)、PMDA 22.236g (101.9mmol)、BPDA 12.855g (43.7mmol)を投入し、常温常圧中で1時間反応させポリアミド酸溶液を得た。

【0038】この後、実施例1と同様の手順にて厚さ12.5μmのポリイミドフィルムを得た。

【0039】【実施例4】500mlのセバブルフラスコにDMAc 239.1gを入れ、ここに3, 4'-ODA 14.574g (72.8mmol)、4, 4'-ODA 14.574g (72.8mmol)、PMDA 31.751g (145.6mmol)を投入し、常温常圧中で1時間反応させポリアミド酸溶液を得た。

【0040】この後、実施例1と同様の手順にて厚さ12.5μmのポリイミドフィルムを得た。

【0041】【比較例1】500mlのセバブルフラスコにDMAc 239.1gを入れ、ここに4, 4'-ODA 29.149g (145.6mmol)、PMDA 31.751g (145.6mmol)を投入し、常温常圧中で1時間反応させポリアミド酸溶液を得た。

【0042】このポリアミド酸溶液から15gを採ってマイナス5℃で冷却後、無水酢酸1.5gとβ-ピコリン1.6gを混合することにより、ポリアミド酸のイミド化を行った。

【0043】こうして得られたポリイミドポリマーをガラス板にコーティングして100℃で5分間加熱してゲルフィルムを得た後、このゲルフィルムをガラス板から剥がして、そのゲルフィルムの端部をピン止めし、縦方向1.1倍、横方向1.3倍に延伸した。その後300℃で20分間、続いて400℃で5分間加熱乾燥し、厚さ25μmのポリイミドフィルムを得た。

【0044】【比較例2】500mlのセバブルフラスコにDMAc 239.1gを入れ、ここにパラフェニレンジアミン5.056g (46.8mmol)、4, 4'-ODA 21.847g (109.1mmol)、PMDA 33.997g (155.9mmol)を投入し、常温常圧中で1時間反応させポリアミド酸溶液を得た。

【0045】この後、比較例1と同様の手順にて厚さ25μmのポリイミドフィルムを得た。

<ポリイミドフィルムの各特性の評価法>

(1) フィルム厚

Mitutoyo製ライトマチック (Series318) を使用して測定した。

(2) ヤング率

機器: RTM-250を使用し、引張速度: 100mm/minの条件で測定した。

(3) 熱膨張係数

機器: TMA-50を使用し、測定温度範囲: 50~200℃、昇温速度: 10℃/minの条件で測定した。

(4) 吸水率

98%RH雰囲気下のデシケーター内に2日間静置し、乾燥時重量に対しての増加重量%で評価した。

(5) 湿度膨張係数

25℃にてTM7000炉内にフィルムを取り付け、炉内にドライガスを送り込んで乾燥させた後、HC-1型

水蒸気発生装置からの給気によりTM7000炉内を90%RHに加湿させ、その間の寸法変化から湿度膨張係数を求めた。

(6) 耐屈曲回数

JIS P 8115に準じた方法にて測定した。

<フレキシブルプリント基板の作成>得られた各種ポリイミドフィルムにエポキシ系接着剤を介し銅箔と130℃にて貼り合わせ(ロール式)、120℃1時間、140℃1時間、160℃1時間加熱処理し銅張り積層板(CCL)を得た。その後、表1の条件にて焼き付け〜現像〜エッチング〜酸洗浄〜リフロー工程を経てフレキシブルプリント基板を得た。

【0046】

【表1】

工 程	材 料	焼き付け	現 像	エッチング	酸洗浄	リフロー
条 件	CCLの切断 穴あけ加工	真空密着 10sec. 露光量 55~60mJ/cm ² 焼き付け時間: 10sec.	薬液温度: 30℃ 処理時間: 10~20sec. ライン水洗	塩化銅溶液 50℃, 10~20sec. エアータیف水切り 乾燥温度: 60℃ 10sec. 1%苛性ソーダ水溶液 でレジストフィルム溶解 エアータیف水切り 乾燥温度: 60℃ 10sec.	10%硫酸水溶液 常温, 10sec. エアータیف水切り 乾燥温度: 60℃ 10sec.	炉内雰囲気温度 230℃ 処理時間: 10分 最高温度: 0.5~1分
温度、湿度調整	25±3℃, 60±5%RH		—	—	—	—
寸法計測	○ 基準		○	○	○	○

<各種フレキシブルプリント基板の評価>CCL時の寸法(L0)、フレキシブルプリント基板作成後の寸法(L1)を測定し以下式により寸法変化率を求めた。

【0047】寸法変化率(%) = (L1-L0)/L0 × 100

以上により得られた各種結果のうち実施例結果を表2、比較例結果を表3に纏めた。

【0048】

【表2】

表 2

実施例	1	2	3	4
フィルム厚み (μm)	12.5	12.5	12.5	12.5
ヤング率 (GPa)	4.2	5.0	5.7	4.2
熱膨張係数 (ppm/℃)	19.3	17.5	15.1	18.7
吸水率 (%)	1.6	1.7	1.8	1.9
湿度膨張係数 (ppm/%RH)	17.2	17.0	18.5	19.5
耐屈曲回数 (×10000回)	10 以上	10 以上	10 以上	10 以上
フレキシブルプリント基板 寸法変化率 (%)	0.02	0.03	0.05	0.03

【0049】

【表3】

表 3

比較例	1	2
フィルム厚み (μm)	25.0	25.0
ヤング率 (GPa)	3.5	4.4
熱膨張係数 (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	26.5	15.0
吸水率 (%)	2.8	2.8
湿度膨張係数 (ppm/%RH)	24.0	26.0
耐屈曲回数 ($\times 10000$ 回)	10 以上	3
フレキシブルプリント基板 寸法変化率 (%)	0.15	0.05

【0050】

【発明の効果】本発明のポリイミドフィルムは、熱膨張係数、湿度膨張係数が小さく寸法安定性に優れ、さらにフレキシブルでかつハンドリング性に優れているのでフレキシブルプリント基板用として好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 犬飼 孝二
愛知県東海市新宝町31番地6 東レ・デュ
ボン株式会社東海事業場内

Fターム(参考) 4F071 AA60 AF43 AF53 AH13 BA02
BB02 BC02
5F044 KK03 MM06 MM48